



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 48 821.5

Anmeldetag: 9. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG, Münster/DE

Bezeichnung: Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für
Kunststoffe

IPC: C 09 D, B 62 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Oktober 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Faust".



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 23 NOV 2000

WIPO PCT



EPO - Munich
62
19. Okt. 2000

4
EPO/9754

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 48 821.5

Anmeldetag: 9. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG, Münster/DE

Bezeichnung: Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für
Kunststoffe

IPC: C 09 D, B 62 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Oktober 2000
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(A) OR (B)

Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen elektrisch leitfähigen Hydroprimer (Grundierung auf Wasserbasis) für Kunststoffe. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zum Lackieren von Kunststoffen.

In der Industrie werden heute zunehmend Formteile auf Kunststoffbasis verwendet, die zusammen mit Metallteilen eingesetzt werden und die einer Lackierung bedürfen. Dies gilt insbesondere für Kraftfahrzeugteile, die in zunehmendem Maße aus Kunststoffteilen gefertigt werden, wie beispielsweise Stoßfängerverkleidungen, Spoiler, Schweller, Radhausverkleidungen und seitliche Verkleidungen bzw. Schutzleisten.

Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, insbesondere der Kälteschlagzähigkeit, enthalten diese Kunststoffe hydrophobe oligomere Kautschuke, die mit wässrigen Lacken grundsätzlich nicht verträglich sind. Diese Kautschuke tragen zu der Bildung einer hydrophoben Grenzschicht zwischen Hydroprimer und Kunststoffteil und somit zur Delamination der Mehrschichtlackierung bei.

Diesem Problem kann man durch die Verwendung von Grundierungen oder Primern auf der Basis von organischen Lösemitteln begegnen, die ein gewisse Anlösen oder Anquellen der Kunststoffoberfläche und damit eine bessere Verankerung der Primerschicht bewirken. Der hohe Gehalt an Lösemitteln kann jedoch zu einer Schädigung des Kunststoffteils, beispielweise durch Mikrorisse, führen. Außerdem werden bei der Herstellung, der Applikation und der Härtung erhebliche Mengen an Lösemitteln freigesetzt, was aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr vertretbar ist.

Die Delamination von Hydroprimerlackierungen könnte verhindert werden, indem man die Hydroprimerschicht bei Temperaturen $>100^{\circ}\text{C}$ einbrennt. Dies verbietet sich indes im Hinblick auf die fehlende Formstabilität der allermeisten Kunststoffe bei diesen Temperaturen von selbst. Auch durch ein Beflammen der Oberfläche der Kunststoffteile kann die Delamination der Hydroprimerlackierung unterdrückt werden. Allerdings stellt diese Vorbehandlung einen zusätzlichen Verfahrensschritt und damit einen zusätzlichen Kostenfaktor und eine zusätzliche Fehlerquelle dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Hydroprimer für Kunststoffteile zu finden, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern es gestattet, Hydroprimerlackierungen für Mehrschichtlackierungen herzustellen, die auch auf unbeflammbenen Kunststoffoberflächen und nach der thermischen Härtung bei Temperaturen <100°C fest haften und nicht delaminieren sowie die nachfolgende elektrostatische Spritzapplikation von Unidecklacken, Basislacken und/oder Klarlacken unterstützen bzw. ermöglichen. Außerdem sollen die Primerlackierungen im Rahmen einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung eine vorzügliche Zwischenschichthaftung haben.

10

Demgemäß wurde der neue Hydroprimer für Kunststoffe gefunden, der

15

I) mindestens eine Komponente, enthaltend

A) mindstens eine wäßrige Polyurethandispersion

B) mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment; und

II) mindestens eine Komponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat,

20

enthält, wobei mindestens eine der Komponenten I und/oder II mindestens ein aromatisches Lösemittel (D) enthält.

25

Im folgenden wird der neue elektrisch leitfähige Hydroprimer für Kunststoffe als „erfindungsgemäßer Hydroprimer“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffteilen durch

30

1a) Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers und thermische Härtung der resultierenden Hydroprimerschicht, wodurch die elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung resultiert; oder alternativ

1b) Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, Trocken der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht, Applikation einer hellen Hydroprimerschicht und gemeinsame thermische Härtung der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht und der hellen Hydroprimerschicht, wodurch die elektrisch leitfähige Hydroprimerschicht und die helle Hydroprimerschicht resultiert; und

2a) Applikation eines Unidecklacks und thermische Härtung der resultierenden Unidecklackschicht, wodurch eine Unidecklackierung resultiert; oder alternativ

10 2b) Applikation eines Wasserbasislacks und Antrocknen der resultierenden Wasserbasislackschicht und

3) Applikation eines Klarlacks und gemeinsame thermische Härtung oder thermische Härtung und Härtung mit aktinischem Licht der resultierenden Klarlackschicht und der Wasserbasislackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren;

gefunden.

20 Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffteilen der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

25 Des weiteren wurde die neue farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung für Kunststoffteile gefunden, die die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegend enthält:

1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung oder alternativ

30 1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung und

1b) eine helle Hydroprimerlackierung sowie

2a) eine Unidecklackierung oder alternativ

2b) eine Basislackierung und

5 3) eine Klarlackierung.

Im folgenden wird die neue farb- und oder effektgebende Mehrschichtlackierung für Kunststoffteile als erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung“ bezeichnet.

10 Nicht zuletzt wurden die neuen Kunststoffteile gefunden, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und/oder mit mindestens einer gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierung beschichtet sind und die im folgenden als erfindungsgemäße Kunststoffteile bezeichnet werden.

15 Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ausgerechnet durch die Zugabe 20 verleichsweise geringer Mengen eines aromatischen Lösemittels zu dem erfindungsgemäßen Hydroprimer gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß durch diese Maßnahme nicht nur die Probleme der Haftung zwischen den Kunststoffteilen und der Hydroprimerlackierung, sondern auch zwischen der Hydroprimerlackierung und den hierauf befindlichen sonstigen Lackierungen, 25 insbesondere der hellen Hydroprimerlackierung, der Unidecklackierung oder der Basislackierung/Klarlackierung gelöst werden konnte und dies bei Anwendung einer Härtungstemperatur $\leq 100^{\circ}\text{C}$. Hierbei erweist sich als weiterer überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Hydroprimers, daß er keine Schädigung der Kunststoffteile etwa durch Mikrorißbildung bewirkt und die Emission organischer Verbindungen bei der Handhabung 30 und der Härtung des erfindungsgemäßen Hydroprimers gegenüber herkömlichen Hydroprimern nur unwesentlich gesteigert ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Hydroprimer handelt es sich um ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem, insbesondere um ein Zweikomponentensystem.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel, insbesondere die wäßrige Bindemittelispersion, und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel, insbesondere die wäßrige Bindemittelispersion, und Vernetzungsmittel bereits bei Temperaturen $\leq 100^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei Raumtemperatur, miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate wie Kunststoffteile angewandt.

Demnach enthält der erfindungsgemäße Hydroprimer mindestens eine, insbesondere eine, Komponente I sowie mindestens eine, insbesondere eine, Komponente II oder er besteht aus diesen Komponenten.

Die Komponente I enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens eine, insbesondere eine Polyurethandispersion (A).

Geeignete Polyurethandispersionen (A) sind üblich und bekannt und im Handel erhältlich. Sie enthalten bekanntermaßen mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Polyurethan (A), bei denen es sich insbesondere um Polyester-Polyurethane (A) handelt.

Geeignete Polyester-Polyurethane (A) enthalten üblicherweise (potentiell) kationische funktionelle Gruppen (a11) oder (potentiell) anionische funktionelle Gruppen (a12). Anstelle dieser funktionellen Gruppen oder zusätzlich zu diesen können sie nichtionische funktionellen Gruppen (a13) auf der Basis von Polyalkylenethern enthalten.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a11), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a11) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre 5 Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber quaternäre Ammoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a12), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, 10 Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a12) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

15 Die Auswahl der Gruppen (a11) oder (a12) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen, insbesondere keine unerwünschte Komplex- und/oder Salzbildung und/oder Vernetzungsreaktion mit den weiteren Bestandteilen der Komponente I oder sonstiger Bestandteile des erfindungsgemäßen Hydroprimers eintreten. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

20 Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (a11) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

25 Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (a12) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, 30 Diethylethanolamin, Methyltriethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a11) oder (a12) des Polyester-Polyurethans (A) neutralisiert werden.

5 Die Polyester-Polyurethane (A) werden erhalten durch die Umsetzung von

- Polyesterpolyolen und
- Verbindungen, durch welche die stabilisierenden (potentiell) ionischen Gruppen (a11) oder (a12) und/oder die nichtionischen funktionellen Gruppen (a13) eingeführt werden, sowie gegebenenfalls
- Polyaminen und

15 - Aminolakoholen

mit Polyisocyanaten.

Die Polyesterpolyole sind erhältlich durch Umsetzung von

20

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen.

30 Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische, insbesondere aromatische, Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder

Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind

5 Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimerfettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

10

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, 15 Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten 20 Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Polyolen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren 25 eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

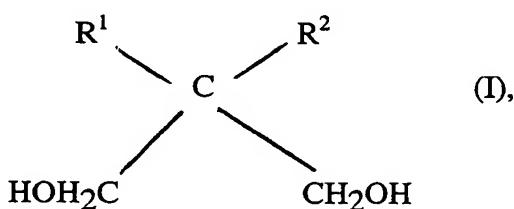
30 Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Geeignete Diole sind Ethylen glykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylen glykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol,
5 ~~Ethylbutylpropandiol oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können~~
auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane
(A) eingesetzt werden.

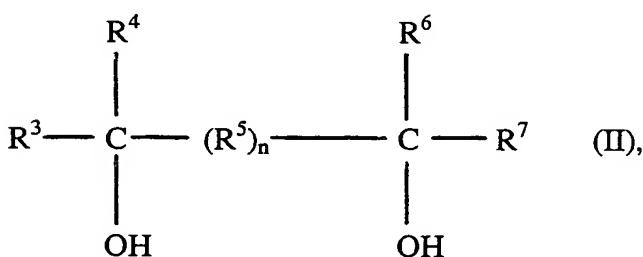
Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel I oder II:

10

15



20



25

30

in der R¹ und R² jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R¹ und/oder R² nicht Methyl sein darf;

in der R³, R⁴, R⁶ und R⁷ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R⁵ einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole I der allgemeinen Formel I sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder R¹ oder R² oder R¹ und R² nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise

2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3,

2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3,

5 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bi-cyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole II der allgemeinen Formel II können beispielsweise 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5,

10 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4,

2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und

15 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden

15 deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyester-Polyurethane mit eingesetzt werden.

20 Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der Polyester-Polyurethane mit eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

25

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

30

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden

z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylool und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entsprechenden Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $\text{--}(\text{CO}(\text{CHR}^8)_m\text{CH}_2\text{O})$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R⁸ = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ε-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R⁸-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethyldiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ε-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000, können neben den vorstehend beschriebenen Polyesterpolyolen verwendet werden. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel H-(-O-(CHR⁹)_o-)_pOH, wobei der Substituent R⁹ = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polyurethane in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane gewährleisten. Sie dienen dann als kettenständige funktionelle nichtionische Gruppen (a13).

Die Einführung von (potentiell) kationischen funktionellen Gruppen (a11) erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber

Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im

Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl

berechnet werden.

10

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die 15 Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 2,2-Dimethyloethyl- oder -propylamin,

die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der

Bildung der kationischen Gruppe (b11) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-,

20 N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethyloethyl- oder -propylamin.

20

Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen (a12) in die Polyurethanmoleküle

erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine gegenüber

Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül

25 enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet

werden.

25

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber

Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber

30 Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre

und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit

zwei Substituenten am α -ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent

kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkyloolgruppe sein.

Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoësäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α

~~-Dimethylalkansäuren der allgemeinen Formel $R^{10}-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^{10} für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.~~
Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

Nichtionische stabilisierende Poly(oxyalkylen)gruppen (a13) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können beispielsweise Alkoxy poly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R^{11}O-(CH_2-CH^{12}-O)_r H$ in der R^{11} für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^{12} für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

Als Polyisocyanate kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte in Betracht, welche auch als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden. Besonders gut geeignete Polyisocyanate sind Diisocyanate.

Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan,

Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von

5 bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch

Phosgenierung von Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan

gemäß den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 erhältlich ist; Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren,

wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-

Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-

15 Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethylcyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol oder Toluylendiisocyanat.

20 Neben den Diisocyanaten können höherfunktionelle Polyisocyanate mit einer statistischen mittleren Funktionalität von 2,5 bis 6, insbesondere 2,5 bis 5, in untergeordneten Mengen verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die nicht zu einer Gelierung der Polyester-Polyurethane (A) führen.

25 Beispiele geeigneter höherfunktioneller Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-,
30 Carbodiimid und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin,

erhalten. Vorzugsweise werden die vorstehend im Detail beschriebenen Diisocyanate verwendet.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanataddukten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Die Gelierung kann auch durch die Mitverwendung kettenabbrechender Monoisocyanate verhindert werden. Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Hexylisocyanat, Nonylisocyanat, Laurylisocyanat, Stearylisocyanat oder Phenylisocyanat.

Der Einsatz von Polyolen, Polyaminen und Aminoalkoholen führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethane (A).

Geeignete Polyole für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylen glykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder deren Mischungen (vgl. Patentschriften EP-A- 0 339 433, EP-A- 0 436 941, EP-A- 0 517 707).

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylenediamin, Propylenediamin, 1,4-Butylenediamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder 5 Cycloalkyldiamine wie Propylenediamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von 10 Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

15 Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Die Polyurethane können endständige und/oder laterale olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten. Gruppen dieser Art können beispielsweise mit Hilfe von Verbindungen 20 eingeführt werden, welche mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe, insbesondere Hydroxylgruppe, und mindestens eine Vinylgruppe aufweisen. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Trimethylopropanmonoallylether oder Trimethylopropanmono(meth)acrylat.

25 Die Polyurethane (A) können mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen gepropft werden. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Polyurethane (A), welche als Ppropfmischpolymerisate vorliegen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 730 613 bekannt.

30 Die Herstellung der Polyurethane (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyurethanchemie.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Hydroprimers werden die Polyurethane mit den vorstehend beschriebenen Neutralisationsmitteln neutralisiert und in Wasser dispergiert, so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von vorzugsweise 10 bis 70, bevorzugt 20 bis 60, besonders bevorzugt 25 bis 50 und insbesondere 30 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion, resultiert.

Der weitere wesentliche Bestandteil der Komponente I des erfindungsgemäßen Hydroprimers ist mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment (B). Beispiele geeigneter elektrisch leitfähiger Pigmente (B) sind Metallpigmente, Leitfähigkeitsruß, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruß. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen.

15 Der Gehalt des erfindungsgemäßen Hydroprimers an elektrisch leitfähigen Pigmenten (B) kann sehr breit variieren und liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 8, besonders bevorzugt 0,5 bis 7, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 6 und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Hydroprimers.

20 Der erfindungsgemäße Hydroprimer kann lackübliche Additive (C) in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Additive (C) sind

- organische und/oder anorganische Pigmente, Korrosionsschutzpigmente und/oder Füllstoffe wie Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk, Bentonit oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel, organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl, Titandioxid, Ruß, Eisenoxid, Zinkphosphat oder Bleisilikat; diese Additive können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäßen Hydroprimer eingearbeitet werden;

30

- Radikalfänger;
- organische Korrosionsinhibitoren;

- Katalysatoren für die Vernetzung wie anorganische und organische Salze und Komplexe des Zinns, Bleis, Antimons, Wismuts, Eisens oder Mangans, vorzugsweise organische Salze und Komplexe des Wismuts und des Zinns, insbesondere Wismutlaetat, ethylhexanoat oder dimethylolepropionat,
5 Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinndilaurat ;
- Slipadditive;
- 10 - Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalosalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;
15
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren oder Polurethane;
- Haftvermittler;
- 20 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammenschutzmittel;
- 30 - niedermolekulare, oligomere und hochmolekulare Reaktivverdünnner, die an der thermischen Vernetzung teilnehmen können, insbesondere Polyole wie Tricyclodecandimethanol, dendrimere Polyole, hyperverzweigte Polyester, Polyole

auf der Basis von Metatheseoligomeren oder verzweigten Alkanen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül;

- Antikratermittel;

- wassermischbare organische Lösemittel und/oder
- rheogiesteuern Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate, vorzugsweise Smektite, insbesondere Montmorillonite und Hectorite, wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs oder anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs (ergänzend wird auf das Buch von Johan Bielemann »Lackadditive«, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 17 bis 30, verwiesen); Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Verdickungsmittel«, Seiten 599 bis 600, und in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 51 bis 59 und 65, beschrieben werden;

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von
30 Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Komponente II des erfindungsgemäßen Hydroprimers enthält mindestens ein Polyisocyanat oder sie besteht aus mindestens einem Polyisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

Bevorzugt werden die Polyisocyanate mit 2,5 bis 6, insbesondere 2,5 bis 5

5 Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Vorteilhafterweise sind diese Polyisocyanate flüssig und weisen vorteilhafterweise Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der Komponenten I und II vorgesehen ist – insbesondere 1000 bis 2000 mPas (bei 23°C) auf. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25

10 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und 15 bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

In dem erfindungsgemäßen Hydroprimer kann das Verhältnis von Komponente I zu Komponente II sehr breit variieren. Es richtet sich vor allem nach der Konzentration der isocyanatreaktiven Gruppen in der Komponente I, insbesondere in dem Polyurethan (A),

20 insbesondere in dem Polyester-Polyurethan (A), und/oder nach der Vernetzungsdichte, die in der erfindungsgemäßen Hydroprimerlackierung vorliegen sollen. Vorteilhafterweise liegt dieses Verhältnis I : II bei 100 : 1 bis 100 : 20, bevorzugt 100 : 2 bis 100 : 15, besonders bevorzugt 100 : 3 bis 100 : 13, ganz besonders bevorzugt 100 : 10 bis 100 : 3,5 und insbesondere 100 : 8 bis 100 : 4.

25 Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Hydroprimers ist mindestens ein aromatisches Lösemittel (D). Das aromatisch Lösemittel oder Lösemittelgemisch ist in der Komponente I oder in der Komponente II enthalten. Es kann aber auch in beiden Komponenten I und II enthaltend sein. Welcher Variante jeweils der 30 Vorzug gegeben wird, richtet sich in der Hauptsache danach, in welcher Komponente das aromatische Lösemittel (D) am besten gelöst oder dispergiert werden kann. Der Fachmann kann daher die jeweils günstigste Variante anhand einfacher Vorversuche ermitteln. In den

allermeisten Fällen erweist sich die Zugabe des aromatischen Lösemittels (D) zu der Komponente I als besonders vorteilhaft und wird deshalb besonders bevorzugt angewandt.

Als aromatische Lösemittel (D) kommen grundsätzlich alle üblichen und bekannten flüssigen aromatischen Verbindungen in Betracht, die mit den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Hydroprimers, insbesondere den Polyisocyanate, bei den für die Herstellung, die Lagerung, die Applikation und die thermische Härtung der erfindungsgemäßen Hydroprimer angewandten Temperaturen keine unerwünschten Reaktionen eingehen.

10

Geeignete aromatische Lösemittel (D) werden ausgewählt aus der Gruppe enthaltend unsubstituierte oder mit Alkyl-, Cycloalkyl-, Perhalogenalkyl-, Perhalogencycloalkyl-, Alkyloxy-, Cycloalkoxy- und/oder Perhalogenalkyloxygruppen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten, wobei die genannten Gruppen auch cyclisch mit dem oder den aromatischen Kernen verknüpft sein können, sowie mit Nitril- und/oder Nitrogruppen und/oder Halogenatomen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten.

15

20

Beispiele geeigneter Alkylgruppen sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butylgruppen.

Beispiele geeigneter Cycloalkylgruppen sind Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

25

Beispiele geeigneter Perhalogenalkylgruppen sind Trifluormethyl-, Pentafluorethyl- und Nonafluorbutylgruppen.

Beispiele geeigneter Alkoxygruppen sind Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- und Butoxygruppen.

30 Beispiele geeigneter Cycloalkoxygruppen sind Cyclopentoxy- und Cyclohexoxygruppen.

Beispiele geeigneter Perfluoralkoxygruppen sind Trifluormethoxy-, Pentafluorethoxy- und Nonafluorbutoxygruppen.

Beispiele geeigneter cyclisch verknüpfter Gruppen sind Propan-1,3-diyl-, Butan-1,4-diyl-, 1-Oxabutan-1,4-diyl-, 2-Oxabutan-1,4-diyl- und 1,4-Dioxabutan-1,4-diylgruppen.

5 Beispiele geeigneter Halogenatome sind Fluor, Chlor oder Brom.

Vorzugsweise werden als aromatische Lösemittel (D) einkernige Aromaten und/oder Heteroaromaten verwendet. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem aromatischen Kern um einen Benzolkern und bei dem heteroaromatischen Kern um einen Thiophen-, Pyridin- und/oder Triazinkern. Ganz besonders bevorzugt wird der Benzolkern angewandt.

10

Beispiele geeigneter aromatischer Lösemittel (D) auf der Basis des Benzolkerns sind Benzol, Toluol, o-, m- und/oder p-Xylool, Mesitylen, Pseudocumol, Hemellitol, Ethylbenzol, Cumol, p-Cymol, tert.-Butylbenzol, Chlorbenzol, o-, m- und/oder p-
15 Dichlorbenzol, Fluorbenzol, o-, m- und/oder p-Difluorbenzol, Perfluorbenzol, Nitrobenzol, Benzonitril, Methoxybenzol, Ethoxybenzol oder Thiophen, von denen die Xybole besonders bevorzugt verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt werden technische Gemische der Xybole angewandt, die Spuren von weiteren alkylierten Aromaten enthalten. Die reinen Xylosomeren, die Isomerengemische und die technischen Gemische werden
20 im Rahmen der vorliegenden Erfindung als „Xylool“ bezeichnet.

20

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Hydroprimers an aromatischen Lösemitteln (D) kann sehr breit variieren. Generell gilt, daß nicht so viel an aromatischen Lösemitteln (D) angewandt werden darf, daß die Kunstsstoffteile in einem unerwünscht hohen Ausmaß
25 angelöst werden. Außerdem darf es nicht zu einer Entmischung oder Phasentrennung im erfindungsgemäßen Hydroprimer und/oder in der Komponente I kommen. Nach unten ist der Anteil an aromatischen Lösemitteln (D) nur dadurch begrenzt, daß so viel an Lösemitteln (D) verwendet werden muß, daß der erfindungsgemäße Effekt eintritt. Vorzugsweise werden 0,1 bis 10, bevorzugt 0,15 bis 8, besonders bevorzugt 0,2 bis 6,
30 ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 4 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Hydroprimer, an aromatischen Lösemitteln (D) verwendet.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Hydroprimers weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und -vorrichtungen wie Dissolver und/oder Rührwerksmühlen.

5 ~~Der erfindungsgemäße Hydroprimer dient der Herstellung der erfindungsgemäßen farb und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, wobei insbesondere das erfindungsgemäße Verfahren angewandt wird.~~

10 Erfindungsgemäß können mit dem erfindungsgemäßen Hydroprimer insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Kunststoffe bzw. Kunststoffteile beschichtet werden, wie sie heutzutage üblicherweise angewandt werden. Beispiele solcher Kunststoffe sind ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen 15 nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends, insbesondere PPE/PA, PC/PBT oder PC/ABS, und faserverstärkte Kunststoffe auf dieser Basis. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Hydroprimers und des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Kunststoffteile nicht mehr zu Zwecken der besseren Haftung des Hydroprimers durch Beflammen oder durch Plasmabehandlung vorbehandelt werden müssen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von der Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers auf die Oberfläche des zu beschichtenden Kunststoffteils und thermische Härtung der resultierenden Hydroprimerlackierung, wodurch die erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung resultiert. Vorzugsweise wird in diesem Verfahrensschritt und den 25 nachfolgenden die thermische Härtung bei Temperaturen durchgeführt, bei denen keine Gefahr der Deformation der Kunststoffteile besteht. Vorzugsweise werden Temperaturen $\leq 100^{\circ}\text{C}$, insbesondere 80 bis 95°C angewandt.

30 Alternativ erfolgt in dem ersten Verfahrensschritt die Applikation des erfindungsgemäßen Hydroprimers, Trocken der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerlackierung, Naß-in-naß-Applikation einer hellen Hydroprimerlackierung und gemeinsame thermische Härtung der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerlackierung und der hellen

Hydroprimerschicht, wodurch die erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung und die helle Hydroprimerlackierung resultieren.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender heller Hydroprimer sind ebenfalls

5 Zweikomponentensysteme. Ihre Komponente I enthält mindestens ein in Wasser gelöstes oder dispergiertes hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel und mindestens ein helles Pigment, und ihre Komponente II enthält mindestens ein Polyisocyanat. Als hydroxylgruppenhaltige Bindemittel kommen Polyester, Polyacrylate, Polyurethane, acrylierte Polyester und/oder acrylierte Polyurethane, insbesondere Polyurethane, in Betracht. Beispiele geeigneter Polyurethane sind die vorstehend beschriebenen Polyurethane (A). Beispiele geeigneter heller Pigmente sind die vorstehend beschriebenen Pigmente (B) und (C) sowie die nachstehend beschriebenen Pigmente, sofern sie hell und deckend sind. Als Komponenten II kommen die vorstehend beschriebenen Komponenten II in Betracht. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann angewandt,

10 15 wenn eine Farbtonanpassung zwischen der dunklen erfindungsgemäßen Hydroprimerlackierung und der hellen Decklackierung oder Basislackierung erfolgen muß.

Im zweiten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Applikation eines Unidecklacks und thermische Härtung der resultierenden Unidecklackschicht, 20 wodurch eine Unidecklackierung resultiert.

Alternativ hierzu erfolgt im zweiten Verfahrensschritt die Applikation eines Wasserbasislacks und Antrocknen der resultierenden Wasserbasislackschicht und im dritten Verfahrensschritt die Applikation eines Klarlacks (Naß-in-naß-Verfahren) und die 25 gemeinsame thermische Härtung oder thermische Härtung und Härtung mit aktinischem Licht (Dual Cure) der resultierenden Klarlackschicht und der Wasserbasislackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Klarlackierung noch mit einem 30 weiteren Klarlack beschichtet und die resultierende Klarlackschicht thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung gehärtet werden, wodurch eine hochkratzfeste Klarlackierung (Sealer) resultiert.

Geeignete Wasserbasislacke enthalten mindestens ein in Wasser gelöstes oder dispergiertes hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Darüber hinaus können sie die vorstehend beschriebenen lacküblichen Additive (C) sowie übliche Vernetzungsmittel in den bekannten wirksamen Mengen enthalten.

5

Geeignete Unidecklacke enthalten ebenfalls mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Darüber hinaus können auch sie die vorstehend beschriebenen lacküblichen Additive (C) sowie übliche Vernetzungsmittel in den bekannten wirksamen Mengen enthalten.

10

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Wasserbasislacke angewandt.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel sind Polyurethane und/oder 15 acrylierte Polyurethane, insbesondere die vorstehend beschriebenen Polyurethane (A).

Darüber hinaus kann der Wasserbasislack noch mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, einen hydroxylgruppenhaltigen Polyester und/oder einen hydroxylgruppenhaltigen acrylierten Polyester als zusätzliche(s) Bindemittel enthalten.

20

Geeignete farb- und/oder effektgebender Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen hergestellt werden. Der erfindungsgemäß zu verwendende Wasserbasislack gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen 25 und optischer Effekte.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel 30 Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische fargebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische fargebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

5 ~~Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998,~~
Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453
»Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und
Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

10 Der Anteil der Pigmente an dem Wasserbasislack und dem Unidecklack kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente, dem gewünschten Farbton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente in dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack in einer Menge von 0,5 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis
15 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf das Gesamtgewicht des Wasserbasislacks, enthalten. Dabei kann auch das Pigment/Bindemittel Verhältnis, d. h. das Verhältnis der Pigmente zu den Polyurethanen sowie sonstigen gegebenenfalls vorhandenen Bindemitteln, außerordentlich breit variieren. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 6,0 : 1,0 bis 1,0 : 50, bevorzugt 5 : 1,0 bis 1,0 : 50, besonders bevorzugt 4,5 : 1,0 bis 1,0 : 40, ganz besonders bevorzugt 4 : 1,0 bis 1,0 : 30 und insbesondere 3,5 : 1,0
20 bis 1,0 : 25.

25 Diese Pigmente können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die Polyurethane (A) in Betracht kommen.

Für die Herstellung der Polyurethane kommen die vorstehend bei der Herstellung der Hydroprimer beschriebenen Ausgangsverbindungen in Betracht.

30 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide

sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

5

Beispiele gut geeigneter Wasserbasislacke sowie die entsprechenden Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, 10 EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

15

Besondere Vorteile bieten physikalisch härtende Wasserbasislacke, weswegen sie erfindungsgemäß bevorzugt angewendet werden.

Beispiele geeigneter Klarlacke sind Zweikomponentenklarlacke. Bekanntermaßen 20 enthalten die Zweikomponentenklarlacke eine Komponente I mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Bindemittel und eine Komponente II mit mindestens einem Polyisocyanat. Die Komponenten I und II werden bis zu ihrer gemeinsamen Verwendung getrennt voneinander gelagert.

25 Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel sind oligomere oder polymere, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten 30 Monomeren oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsarze

(Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte 5 Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemittel oder Harze sind Oligomere und Polymere. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung 15 werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze enthalten primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß beide Arten von Hydroxylgruppen verwendet werden können. Dies ermöglicht es, die Reaktivität der Harze über sterische Effekte gezielt zu steuern.

25

Die OH-Zahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze kann sehr breit variieren und liegt vorzugsweise bei 10 bis 500, bevorzugt 20 bis 400 und insbesondere 30 bis 350 mg KOH/g.

30 Das Harz kann des weiteren mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten, die beim Bestrahlen mit aktinischer Strahlung mit einer Gruppe ihrer Art oder einer anderen funktionellen Gruppe reagiert. Diese funktionellen Gruppen können bereits in den

erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harzen vorhanden sein oder nachträglich in die Harze durch polymeranaloge Reaktionen, eingeführt werden.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen dieser Art sind Allyl-, Vinyl- Acrylat- oder

5 ~~Methacrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen. Bei der aktinischen Strahlung kann es~~
sich um elektromagnetische Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder um Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen handeln.

10 Von den vorstehend beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln werden die Poly(meth)acrylate, die Polyester und die Polyurethane bevorzugt verwendet. Besondere Vorteile resultieren aus der gemeinsamen Verwendung der Poly(meth)acrylate und der Polyester.

15 Außer dem Bindemittel und den Polyisocyanaten können die erfindungsgemäß zu verwendenden Zweikomponentenklarlacke noch die vorstehend beschriebenen lacküblichen Additive in den bekannten wirksamen Mengen enthalten. Es versteht sich von selbst, daß hierbei nur solche Additive angewandt werden, die die Transparenz der Klarlackierung nicht beeinträchtigen. Weitere Beispiele geeigneter Additive für Klarlacke

20 sind

- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;

25 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;

30 - Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden; und/oder

Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat.

Beispiele geeigneter Klarlacke für die Herstellung hochkratzfester Klarlackierungen sind
organisch modifizierte Keramikmaterialien, welche auch unter der Marke ORMOCER®
vertrieben werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Applikation der vorstehend
beschriebenen Beschichtungsstoffe durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B.
Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen.

10 Dabei kann das zu beschichtende Kunstsstoffteil als solches ruhen, wobei die
Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende
Kunstsstoffteil bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht
oder in geeigneter Weise bewegt wird. Welche Methode angewandt wird, richtet sich in
15 erster Linie nach der Größe des Substrats. So wird man ein großes Kunstsstoffteil in erster
Linie mit Hilfe beweglicher Applikationseinrichtungen beschichten.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel
Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftag (ESTA),
20 gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-
Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt
werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der
kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des
Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray
25 eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur
sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem
gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten
30 Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst, betrieben
wird.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

5 Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden Einzelfall besonders gut geeignet ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

10 15 Die insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung enthält die in der folgenden Reihenfolge übereinanderliegenden Schichten:

1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung oder alternativ

20 1a) eine erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung und

1b) eine helle Hydroprimerlackierung sowie

25 2a) eine Unidecklackierung oder alternativ

2b) eine Basislackierung und

30 3) eine Klarlackierung sowie gegebenenfalls

4) eine hochkratzfeste Klarlackierung (Sealer).

Die erfindungsgemäßen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung auch bei sehr tiefen Temperaturen und/oder nach Schwitzwasserbelastung sehr gut ausgewogen ist. So haben die erfindungsgemäßen

- 5 Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auch im Dampfstrahltest und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit, Rißbildung (mudcracking), Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen auf.
- 10 Insbesondere weist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglättung, auf. Sie istwitterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigt ein sehr gutes Reflow-Verhalten.
- 15 Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die sehr gute Überlackierbarkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung auch ohne Anschleifen. Dadurch kann sie leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten Beschichtungsstoffen auf der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet werden.
- 20 Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Mehrschichtlackierung realisiert werden kann, welche überwiegend auf wäßrigen Beschichtungsstoffen basiert.

Demzufolge weisen auch die erfindungsgemäßen Kunststoffteile auch eine längere Gebrauchs dauer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verwertbarkeit auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

Beispiel

- 30 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Hydroprimers und seine Verwendung zur Herstellung einer erfindungsgemäßen farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierung

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wurde zunächst die Komponente I des erfindungsgemäßen Hydroprimers wie folgt hergestellt:

In einem Dissolver wurden 32 Gewichtsteile einer handelsüblichen Polyester-Polyurethan-

5 Dispersion, 1,7 Gewichtsteile Aerosil, 1,3 Gewichtsteile eines handelsüblichen elektrisch leitfähigen Rußes, 6,0 Gewichtsteile einer handelsüblichen 3%igen Bentonepaste, 1,5 Gewichtsteile Butylglykol, 1,5 Gewichtsteile einer 52 %igen Netzmittellösung, 23 Gewichtsteile Titandioxid, 13 Gewichtsteile Bariumsulfat, 3,7 Gewichtsteile Talkum und 1,1 Gewichtsteile eines handelsüblichen Emulgators während 20 Minuten und bis zu einer 10 Temperatur von 60°C miteinander vermischt. Hiernach wurde die resultierende Mischung in einer Rührwerksmühle (ZWM-Mühle) bis zu einer Kornfeinheit von 12 bis 14µm (Hegman Keil 25) gemahlen. Anschließend wurden 10,2 Gewichtsteile Wasser und ein Gewichtsteil Xylol zugegeben, wodurch die erfindungsgemäß zu verwendende Komponente I resultierte.

15

Die Komponente I wurde kurz vor der Applikation mit einem handelsüblichen cycloaliphatischen Polyisocyanat (Desmodur® N 3400 von der Firma Bayer AG) (Komponente II) im Gewichtsverhältnis I : II = 100 : 6 vermischt, wonach der resultierende erfindungsgemäße Hydroprimer durch pneumatische Spritzapplikation in 20 einer Trockenfilmschichtdicke von 20 bis 25µm auf Kunststofftafeln aus Noryl® GTX 964 (handelsüblicher Blend aus Polyphenylenoxid und Polyamid) appliziert wurde. Die resultierende Hydroprimerschicht wurde während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und während 30 Minuten bei 90°C Objekttemperatur gehärtet.

25

Anschließend wurde die resultierende erfindungsgemäße Hydroprimerlackierung mit einem handelsüblichen Wasserbasislack beschichtet, wonach die resultierende Wasserbasislackschicht während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet wurde. Hiernach wurde sie nach dem Naß-in-naß-Verfahren mit einem handelsüblichen Zweikomponentenklarlack beschichtet, wonach die Wasserbasislackschicht und die 30 Klarlackschicht während 30 Minuten bei 90°C Objekttemperatur gemeinsam gehärtet wurden.

Nach einer zweitägigen Alterung der Tafeln bei 60°C wurden sie der bekannten Dampfstrahlprüfung nach DaimlerChrysler unterzogen. Hierbei kam es zu keinerlei Abplatzungen, was die hervorragende Haftung des erfindungsgemäßen Hydroprimers zu den Kunststoffteilen einerseits und zu der Wasserbasislackierung andererseits untermauerte.

5 **Vergleichsversuch**

Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Hydroprimers und seine Verwendung
10 zur Herstellung einer herkömmlichen farb- und effektgebenden
Mehrschichtlackierung

Das Beispiel wurde wiederholt, nur daß dem Hydroprimer kein Xylol zugesetzt wurde. Im
Gegensatz zum Beispiel kam es bei dem Vergleichsversuch bei der Dampfstrahlprüfung
15 nach DaimlerChrysler zu starken Abplatzungen.

Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe

Patentansprüche

5 1. Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe, enthaltend

- I) mindestens eine Komponente, enthaltend
 - A) mindstens eine wäßrige Polyurethandispersion und
 - B) mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment; und
- II) mindestens eine Komponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat,

15 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Komponenten I und/oder II mindestens ein aromatisches Lösemittel (D) enthält.

20 2. Der Hydroprimer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er das oder die aromatischen Lösemittel (D) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Hydroprimers enthält.

25 3. Der Hydroprimer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Lösemittel (D) ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend unsubstituierte oder mit Alkyl-, Cycloalkyl-, Perhalogenalkyl-, Perhalogencycloalkyl-, Alkyloxy-, Cycloalkoxy- und/oder Perhalogenalkyloxygruppen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten, wobei die genannten Gruppen auch cyclisch mit dem oder den aromatischen Kernen verknüpft sein können, sowie mit Nitril- und/oder Nitrogruppen und/oder Halogenatomen mono-, di- oder trisubstituierte einkernige oder mehrkernige Aromaten oder Heteroaromaten.

30 4. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß einkernige Aromaten und/oder Heteroaromaten verwendet werden.

5. Der Hydroprimer nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzol, Toluol, o-, m- und/oder p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hemellitol, Ethylbenzol, Cumol, p-Cymol, tert.-Butylbenzol, Chlorbenzol, o-, m- und/oder p-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, o-, m- und/oder p-Difluorbenzol, Perfluorbenzol, Nitrobenzol, Benzonitril, Methoxybenzol, Ethoxybenzol oder Thiophen verwendet.

10. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethandispersion (A) mindestens ein Polyester-Polyurethan (A) mit (potentiell) kationischen funktionellen Gruppen (a11) oder (potentiell) anionischen funktionellen Gruppen (a12) und/oder nichtionischen funktionellen Gruppen (a13) auf der Basis von Polyalkylenethern enthält.

15. Der Hydroprimer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den potentiell kationischen funktionellen Gruppen (a11) um primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshingruppen, den kationischen funktionellen Gruppen (a11) um sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, den potentiell anionischen funktionellen Gruppen (a12) um Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen und den anionischen funktionellen Gruppen (a12) um Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen handelt.

20. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-Polyurethan (A) herstellbar ist durch die Umsetzung von

25. - Polyesterpolyolen und

30. - Verbindungen, durch welche die stabilisierenden (potentiell) ionischen Gruppen (a11) oder (a12) und/oder die nichtionischen funktionellen Gruppen (a13) eingeführt werden, sowie gegebenenfalls

- Polyaminen und

- Aminolakoholen

mit Polyisocyanaten.

5

9. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole erhältlich sind durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie

- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen.

15

10. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitfähige Pigmente (B) Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat, insbesondere Leitfähigkeitsruße, verwendet werden.

20

11. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er elektrisch nicht leitfähige Pigmente und/oder Lackadditive (C) enthält.

12. Der Hydroprimer nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Festkörpergehalt von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Hydroprimer, aufweist.

13. Verwendung des Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

25

14. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffteilen durch

1a) Applikation des elektrisch leitfähigen Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und thermische Härtung der resultierenden Hydroprimerschicht, wodurch die elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung resultiert; oder alternativ

5

1b) Applikation des elektrisch leitfähigen Hydroprimers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, Trocken der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht, Applikation einer hellen Hydroprimerschicht und gemeinsame thermische Härtung der resultierenden elektrisch leitfähigen Hydroprimerschicht und der hellen Hydroprimerschicht, wodurch die elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung und die helle Hydroprimerlackierung resultiert; und

10

2a) Applikation eines Unidecklacks und thermische Härtung der resultierenden Unidecklackschicht, wodurch eine Unidecklackierung resultiert; oder alternativ

15

2b) Applikation eines Wasserbasislacks und Antrocknen der resultierenden Wasserbasislackschicht und

20

3) Applikation eines Klarlacks und gemeinsame thermische Härtung oder thermische Härtung und Härtung mit aktinischem Licht der resultierenden Klarlackschicht und der Wasserbasislackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren.

25

15. Das Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man

30
4) die Klarlackierung (3) mit einem weiteren Klarlack beschichtet und die resultierende Klarlackschicht thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtet, wodurch eine hochkratzfeste Klarlackierung (Sealer) resultiert.

16. Farb- und oder effektgebende Mehrschichtlackierung für Kunststoffteile, die die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegend enthält:

1a) eine elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung oder alternativ

1a) eine elektrisch leitfähige Hydroprimerlackierung und

5

1b) eine helle Hydroprimerlackierung sowie

2a) eine Unidecklackierung oder alternativ

10

2b) eine Basislackierung und

3) eine Klarlackierung.

17. Die farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung nach Anspruch 16,

15 dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlackierung (3) mit einem Sealer (4) beschichtet ist.

20 18. Kunststoffteile, beschichtet mit mindestens einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 16 oder 17 und/oder mindestens einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung, herstellbar gemäß Anspruch

14 oder 15.

19. Verwendung der Kunststoffteile gemäß Anspruch 18 für die Herstellung von Karosserien für PKW und für Kabinen von Nutzfahrzeugen.

Elektrisch leitfähige Grundierung auf Wasserbasis (Hydroprimer) für Kunststoffe

Zusammenfassung

5 Elektrisch leitfähiger Hydroprimer für Kunststoffe, enthaltend mindestens eine Komponente (I), enthaltend mindestens eine wäßrige Polyurethandispersion (A) und mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment (B); und (II) mindestens eine Komponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, wobei mindestens eine der Komponenten (I) und/oder II mindestens ein aromatisches Lösemittel enthält; sowie die Verwendung der 10 Hydroprimer für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen für Kunststoffteile und Kunststofteile, die mit diesen Mehrschichtlackierungen beschichtet sind.

